

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-285819

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月17日

C 01 G 23/00

B

7158-4G

C 30 B 29/62

C

7158-4G

F

7158-4G

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ブロンズ様ハチタン酸塩の製造方法

⑯ 特 願 平2-86815

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者 佐々木 高 義 茨城県つくば市竹園3-201-304  
⑱ 発 明 者 藤 木 良 規 茨城県つくば市下広岡410-22  
⑱ 発 明 者 小 松 優 茨城県つくば市並木4-901-202  
⑲ 出 願 人 科学技術庁無機材質研 茨城県つくば市並木1丁目1番地  
究所長

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

ブロンズ様ハチタン酸塩の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

繊維状又は粉末状のハチタン酸塩  $M_xTi_2O_7$  (但し、 $M:K$ 又は $Rb$ )をリチウム又はカリウムで還元することにより、 $M'_xM_xTi_2O_7$  (但し、 $M':Li$ 又は $K$ 、 $0 < x < 2.0$ )の組成を有する繊維状又は粉末状のブロンズ様ハチタン酸塩を得ることを特徴とするブロンズ様ハチタン酸塩の製造方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ブロンズ様ハチタン酸塩の製造方法に関するものである。

(従来の技術及び解決しようとする課題)

ワッツ(Watts)は、 $K_2O-TiO_2-Nb_2O_5$ の熔融塩をアルゴン気流中で1010℃で電気分解することにより、 $K_xTi_2O_7$ の組成で示されるブロンズ様ハチタン酸塩の針状結晶を合成したこ

とを報告している(J. A. Watts, J. Solid State Chem. 1, 319 (1970))。

しかし、この方法では、①3価のチタン( $Ti^{3+}$ )の量、すなわち、還元を制御できず、②カリウム塩以外の新組成化合物が得られない、等の問題があった。

本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、3価のチタンの還元を制御でき且つ新規な組成を有するブロンズ様ハチタン酸塩の製造方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

前記課題を解決するため、本発明者らは、ハチタン酸塩  $M_xTi_2O_7$  (但し、 $M:K$ 又は $Rb$ )を出発物質に用い、リチウム又はカリウムを含む還元試薬を用いて様々な条件下で還元を行うことにより、還元を制御し、かつ、従来の  $K_xTi_2O_7$  以外の組成を有する新規なブロンズ様ハチタン酸塩で、繊維状、粉末状の形態を有する材料が得られることを見出し、本発明をなしたものである。すなわち、本発明は、繊維状又は粉末状

の八チタン酸塩  $M_xTi_4O_{17}$  (但し、 $M:K$  又は  $Rb$ ) をリチウム又はカリウムで還元することにより、 $M'_xM_xTi_4O_{17}$  (但し、 $M':Li$  又は  $K$ 、 $0 < x < 2.0$ ) の組成を有する繊維状又は粉末状のブロンズ様八チタン酸塩を得ることを特徴とするブロンズ様八チタン酸塩の製造方法を要旨とするものである。

以下に本発明を更に詳述する。

#### (作用)

本発明者らは、先に、層状構造を有する含水酸化チタン ( $H_xTi_4O_{17} \cdot nH_2O$ ) 中の交換可能な水素イオンの半分を、水溶液中のイオン交換によりカリウム又はルビジウムで置き変えた後、加熱脱水することによって  $M_xTi_4O_{17}$  (但し、 $M:K$  又は  $Rb$ ) の組成を有する繊維状又は粉末状八チタン酸塩を得ることに成功した (特願昭63-279082号)。

更に、得られた八チタン酸塩の結晶構造について研究を進めた結果、この材料は、①  $TiO_2$  八面体4個×1個を断面とし、b軸方向に伸びた一次

元のトンネル構造を有し、そのトンネル内にカリウム又はルビジウムを含むこと、②トンネル内にはこれら陽イオンに占有されない比較的大きな空隙が存在すること、等が明らかになった (第1図参照)。

そこで、この空隙にリチウムやカリウムを還元的に挿入することを試みた結果、以下に述べるように、トポタクティックな反応が起こり、混合原子価状態の八チタン酸塩が生成した。

本発明は、この知見に基づいて完成したものである。

次に、本発明における還元等について、望ましい条件を示す。

まず、八チタン酸塩  $M_xTi_4O_{17}$  (但し、 $M:K$  又は  $Rb$ ) を還元してブロンズ様八チタン酸塩を合成するための試薬としては、幾つかの候補が考えられるが、リチウムの場合はn-ブチルリチウムを、カリウムの場合はカリウム金属を用いればよい。反応方法としては、前者の場合は八チタン酸塩  $M_xTi_4O_{17}$  の所定量をn-ブチルリチウムの

ヘキサン溶液と接触させ、また、後者の場合は八チタン酸塩とカリウム金属をガラス管中に真空封入後、200~300℃に加熱して金属蒸気を直接反応させる。

このような反応により、八チタン酸塩のトンネル内の空隙に  $Li$  又は  $K$  がトポタクティックに挿入され、それに伴ってチタンの一部が4個から3個に還元された混合原子価化合物、すなわち、ブロンズ様八チタン酸塩  $M'_xM_xTi_4O_{17}$  (但し、 $M':Li$  又は  $K$ 、 $0 < x < 2.0$ ) が得られる。これは、化学分析及び粉末X線回折パターンの解析等により確認される。

この生成物は、元の八チタン酸塩が白色であるのとは異なり、3個のチタンに特有な黒色を呈する。また、その形態は、還元前の形態をそのまま残しており、繊維状又は粉末状である。

更には、反応条件 (リチウムの場合はn-ブチルリチウムの濃度、カリウムの場合は反応強度) を変化させることにより、還元を程度を制御することが可能である。すなわち、生成物のブロンズ

様八チタン酸塩  $M'_xM_xTi_4O_{17}$  (但し、 $M':Li$  又は  $K$ ) の組成において、 $x$  を0から2.0の間で変化させることができる。

また、このようにして合成されたブロンズ様八チタン酸塩をヨウ素、臭素等の酸化剤のアセトリル溶液と接触させることによってトンネル内に挿入されたりチウム又はカリウムを取り出し、元の八チタン酸塩に戻すことも可能である。

第1図は、これらを結晶構造の観点から模式的に説明したものである。

すなわち、八チタン酸塩は、結晶学的にはトンネル一単位当り陽イオンが4個収容できるが、実際には2個存在するだけであり、比較的大きな空隙を含んでいる。そのため、上述のような手順で還元を行うとリチウム又はカリウムがトンネル内に挿入される。挿入されたりチウム又はカリウムは酸化剤と接触させることによって再び脱離させることもできる。

八チタン酸塩  $\xrightleftharpoons[\text{酸化}]{\text{還元}}$  ブロンズ様八チタン酸塩

このような酸化・還元反応は穏やかな条件下で進行するため、トンネル構造には反応中変化がないことが特徴である。

#### (実施例)

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1

不活性雰囲気グローブボックス中でカリウム金属約1gをブロック状に切り出し、これを八チタン酸塩1gと共にガラス管に真空封入した。ガラス管は中央部を絞ってカリウム金属と八チタン酸塩をそれぞれ両端におき、互いに混ざり合わないようにした。その後、ガラス管全体を260℃に加熱し、気化させたカリウム金属を八チタン酸塩と3日間反応させた。反応終了後、生成物を取り出し、水洗後、空气中で乾燥した。

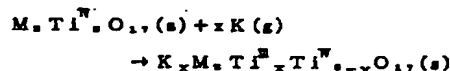
八チタン酸塩は、反応により白色から3価のチタンに特有な黒色に変化した。

得られた生成物は、硫酸-硝酸-フッ酸の混酸により160℃で分解溶解し、EDTAキレート滴定法でチタンを、原子吸光法でアルカリ金属を

それぞれ定量して化学組成を求めた。その結果、 $K_{1-x}M_xTi_8O_{17}$  (但し、 $M:K$ 又は $Rb$ )の組成を持つことがわかった(第1表参照)。

次に粉末X線回折図形からルチルを内部標準として格子定数を求めた結果、反応前後で大きな変化はないことから(第2表、第3表参照)、元の八チタン酸塩のトンネル構造は保たれていることが確認された。

以上から、次式のような反応により混合原子価状態のブロンズ様八チタン酸塩が生成したと結論された。



上述の反応条件では、 $x$ は1.3程度であるが、反応温度などを変化させることにより、 $x$ の値、すなわち、還元を制御することもある程度可能であった。

#### 実施例 2

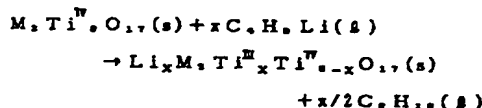
八チタン酸塩0.25gを種々の濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液25cm<sup>3</sup>と窒素気流中

で接触させた。反応は、室温で1週間行った。反応終了後、溶液の上澄みを分取し、0.1規定の塩酸水溶液と振とうして残存リチウムを水相に抽出後、原子吸光法により定量した。このリチウム濃度の反応前後の変化量から八チタン酸塩中に取り込まれたリチウムの量を算出した。また固相については、濾過後、ヘキサンで洗浄し、乾燥した。

八チタン酸塩は反応により青黒色に着色した。

第2図は、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液の初期濃度に対して取り込まれたLiの量をプロットしたものである。初期濃度を変化させることにより、様々な還元程度のものが得られ、1分子に対してLiは最大0.7個まで取り込まれることが判明した。また、反応前後で格子定数には殆ど変化がなく、トンネル構造は保持されていることが確認された。

以上より、次式の還元反応が進行してLiがトンネル内の空隙に取り込まれたブロンズ様八チタン酸塩が生成したと結論される。また、この反応は $Rb_8Ti_8O_{17}$ でも同様に起こることが確かめら



【以下余白】

第 1 表 還元反応前後の化学組成

		K (%)	Rb (%)	Ti (%)	合計 (%)	組 成
M=K	反応前	10.6	—	52.0	99.7	$K_{2.00}Ti_2O_{1.7}$
	反応後	16.1	—	47.9	99.4	$K_{2.00}Ti_2O_{1.7}$
M=Rb	反応前	—	20.3	46.3	99.5	$Rb_{1.00}Ti_2O_{1.7}$
	反応後	5.9	19.4	43.1	99.1	$K_{1.00}Rb_{1.00}Ti_2O_{1.7}$

(注) 分析値は重量%である。

第 2 表 還元反応前後の格子定数

	反 応 前 $K_2Ti_2O_{1.7}$	反 応 後 $K_xRb_{2-x}Ti_2O_{1.7} (x=1.3)$
a (Å)	15.678(2)	15.54(1)
b (Å)	3.775(1)	3.836(3)
c (Å)	11.951(1)	12.04(2)
$\beta$ (°)	95.67(1)	94.04(8)

(注) 括弧内の数字は標準偏差を示す。

第 3 表 還元反応前後の格子定数

	反 応 前 $Rb_2Ti_2O_{1.7}$	反 応 後 $K_xRb_{2-x}Ti_2O_{1.7} (x=1.3)$
a (Å)	15.961(3)	15.88(1)
b (Å)	3.786(1)	3.832(3)
c (Å)	11.918(2)	12.08(1)
$\beta$ (°)	96.05(2)	94.63(9)

(注) 括弧内の数字は標準偏差を示す。

## (発明の効果)

以上詳述したように、本発明によれば、繊維状又は粉末状のブロンズ様ハチタン酸塩を得ることができ、しかも3価のチタンの量を制御できる。この材料は3価と4価のチタン( $Ti^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ )を含む混合原子価化合物であることから、クロミック材料、混合導電体、電極材料等としての利用が期待できる。

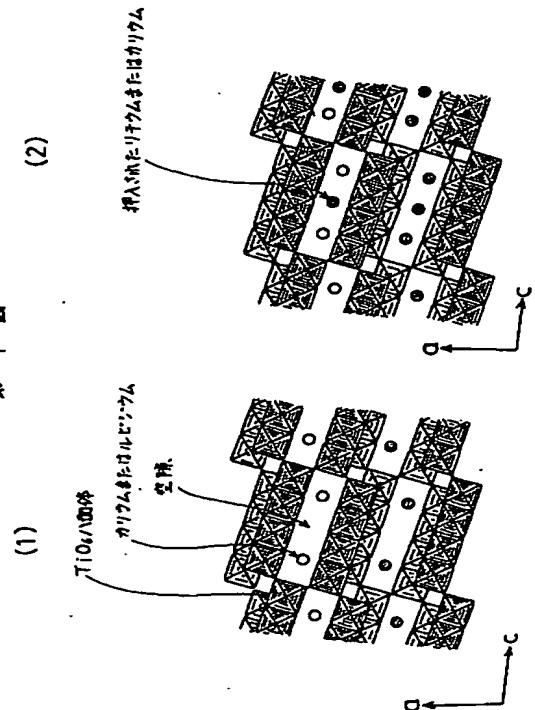
## 4. 図面の簡単な説明

第1図(1)、(2)はハチタン酸塩とブロンズ様ハチタン酸塩の結晶構造の(010)面への投影図であり、(1)はハチタン酸塩の場合であり、(2)はブロンズ様ハチタン酸塩の場合で1分子当りリチウム又はカリウムが1個挿入された状態のものに相当することを示しており、

第2図はリチウムの挿入量とn-プチルリチウムの初期濃度との関係を示す図である。

特許出願人 科学技術庁無機材料研究所長

瀬 高 信 雄

図  
1  
結

第 2 図

